# Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik [1].

Von W. Heitler und F. London in Zürich.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1927.)

Das Kräftespiel zwischen neutralen Atomen zeigt eine charakteristische quantenmechanische Mehrdeutigkeit. Diese Mehrdeutigkeit scheint geeignet zu sein, die verschiedenen Verhaltungsweisen zu umfassen, welche die Erfahrung liefert: Bei Wasserstoff z. B. die Möglichkeit einer homöopolaren Bindung, bzw. elastischer Reflexion, bei den Edelgasen dagegen nur die letztere — und zwar dies bereits als Effekte erster Näherung von ungefähr der richtigen Größe. Bei der Auswahl und Diskussion der verschiedenen Verhaltungsweisen bewährt sich das Pauliprinzip auch hier, in Anwendung auf Systeme von mehreren Atomen.

Die Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen hat der theoretischen Behandlung bisher erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Während man sich von den Anziehungskräften der Ionen seit längerer Zeit ein einfaches Bild machen konnte, schienen die Verhältnisse bei neutralen Atomen, insbesondere die Möglichkeit einer nichtpolaren Bindung, außerordentlich schwer verständlich, wenn man nicht zu sehr künstlichen Erklärungen greifen wollte [2].

Die Entwicklung der Quantenmechanik hat für die Behandlung dieser Probleme durchaus neue Gesichtspunkte geliefert: Zunächst ist in den neuen „Modellen“ die Ladungsverteilung völlig andersartig [3] als in den Bohrschen Modellen (nämlich Abklingen wie $e^{-r}$), was bereits ein ganz anderes Kräftespiel zwischen „neutralen“ Atomen nach sich ziehen würde. Wesentlicher aber und entscheidend für das Verständnis der zwischen neutralen Atomen möglichen Verhaltungsweisen erweist sich ein charakteristisch quantenmechanisches Schwebungsphänomen, welches nahe verwandt ist mit den von Heisenberg aufgefundenen Resonanzschwebungen. Wir werden am Beispiel zweier H-Atome (§ 1), sowie zweier He-Atome (§ 3) diese Verhältnisse studieren. Um das Resultat (§ 2) vorwegzunehmen: Man erhält für die Wechselwirkungsenergie zwei Lösungen: Eine, welche bei mittleren Abständen der Atome Anziehung, bei kleinen

[1] Vorgetragen auf der Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Freiburg i. Br., 12. Juni 1927.

[2] Literatur hierüber siehe etwa Handb. d. Phys. Bd. XXII, 1926, Artikel Herzfeld.

[3] Die Korrespondenz zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen bezieht sich bekanntlich nur auf die elektrischen Momente, d. h. auf die Schwerpunkte der Ladung, nicht auf die Ladungsverteilung selbst, welcher Unterschied bei den üblichen spektroskopischen Fragen nicht zum Austrag kommt.

Abständen Abstoßung ergibt und welche für eine homöopolare Molekülbildung geeignet ist (bereits in erster Näherung, in welcher von Störungen durch Polarisation abzusehen ist). Diese Lösung ist jedoch auf Grund des Pauliverbotes (§ 4) bei He im Grundzustand nicht erlaubt. Eine zweite Lösung, welche bei He allein in Frage kommt, liefert überall Abstoßung (van der Waals' $b$-Kräfte).

§ 1. Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome. Wir stellen uns die Aufgabe, die Energieänderung zu bestimmen, welche zwei neutrale Wasserstoffatome im Grundzustand erfahren, wenn wir sie auf die Entfernung $R$ (gemessen am Abstand der Kerne) einander nähern. Jenachdem, ob diese Zusatzenergie bei allmählicher Annäherung der Atome abnimmt oder wächst, entnehmen[1] wir Anziehung oder Abstoßung.

1. Wir bezeichnen die beiden Kerne, deren Abstand ein für allemal fest und gleich $R$ sei, mit $a$ und $b$, die beiden Elektronen mit den Nummern 1 und 2, endlich die Abstände der Elektronen von den Kernen und voneinander mit $r_{a_1}, \ldots, r_{12}$.

Die Wellengleichung unseres Problems — des 2-Wasserstoffatomproblems — lautet dann $\left(\text{mit } \Delta_{12} = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right)$:

$$(\chi) \equiv \Delta_{12}\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left\{E - \left(\frac{\varepsilon^2}{R} + \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\right\}\chi = 0. \quad (1)$$

Wir interessieren uns für diejenigen Lösungen $\chi$, welche den Störungen zweier neutraler H-Atome im Grundzustand entsprechen, und demgemäß werden wir sie von den wohlbekannten Eigenfunktionen des Wasserstoffgrundzustandes ausgehend approximieren.

Befindet sich das Elektron 1 am Kern $a$, so ist ihm die bekannte Wasserstoffeigenfunktion

$$\psi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{a_1}}{a_0}} \quad (2)$$

zuzuordnen, wobei $a_0$ den Bohrschen Bahnradius der $1_1$-Bahn bedeutet. Das Argument 1 kennzeichnet die Koordinaten des Elektrons 1 im $q$-Raum, wir schreiben es in Zukunft als Index also $\psi_1$ (eine Verwechslung mit

[1] Es ist nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß der hierin angenommene Zusammenhang zwischen wellenmechanischer Frequenz und mechanischer Energie durchaus hypothetisch ist, denn wir wissen, daß gerade der Lorentzsche Kraftansatz, der die Einwirkung des Feldes auf die Materie beherrscht, in der Quantenmechanik durch etwas ganz anderes, nämlich die Wellengleichung ersetzt wird.

dem Eigenwertindex ist nicht zu befürchten, da wir stets Atome im Grundzustand betrachten). Entsprechend bedeutet

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{b_1}}{a_0}}, \tag{2'}$$

daß das erste Elektron sich am Kern $b$ befindet. Die beiden Eigenfunktionen (2) und (2′) sind durchaus verschieden, wenn sie auch durch eine einfache Translation zur Deckung gebracht werden können [1]; denn sie spielen sich in verschiedenen Gebieten des Raumes ab.

Entsprechende Eigenfunktionen existieren für das Elektron 2:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{a_2}}{a_0}}, \qquad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r_{b_2}}{a_0}}, \tag{2a}$$

welche besagen, daß das Elektron 2 sich am Kern $a$ bzw. $b$ befindet. Die Eigenfunktionen (2a) unterscheiden sich von den Eigenfunktionen (2) und (2′) nur im $q$-Raume.

2. Als ungestörte Eigenfunktionen werden wir diejenigen zu wählen haben, welche besagen, daß ein [2] Elektron am einen, das andere Elektron am anderen Kerne sich befindet. Wenn man diese beiden noch ungekoppelten Systeme als ein System zusammendenkt, hat man bekanntlich das Produkt dieser beiden Eigenfunktionen als die gemeinsame Eigenfunktion anzusehen. Das aber ist — je nach der Verteilung der beiden Elektronen auf die beiden Kerne — auf zwei verschiedene Weisen möglich. Man hat zunächst:

$$\psi_1 \varphi_2 \quad (1 \text{ ist bei } a,\ 2 \text{ ist bei } b). \tag{3a}$$

Mit demselben Rechte aber erhält man auch:

$$\psi_2 \varphi_1 \quad (2 \text{ ist bei } a,\ 1 \text{ ist bei } b). \tag{3b}$$

Beide Möglichkeiten gehören zu derselben Energie des Gesamtsystems (doppelte Wasserstoffenergie). Es liegt ein Fall **zweifacher Entartung** vor: Sämtliche Paare orthogonaler Linearkombinationen von $\psi_1 \varphi_2$ und $\psi_2 \varphi_1$:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= a\,\psi_1\varphi_2 + b\,\psi_2\varphi_1, \\ \beta &= c\,\psi_1\varphi_2 + d\,\psi_2\varphi_1 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

---

[1] Man möge dementsprechend im folgenden stets im Auge behalten, daß unsere Schlüsse unverändert bleiben, wenn $\psi$ und $\varphi$ auch ihrer **Gestalt** nach verschieden sind, wodurch unsere Überlegungen sich sogleich auf ein wesentlich allgemeineres Anwendungsgebiet erstrecken lassen.

[2] Die Möglichkeit einer Ionisation schließen wir hier zunächst aus; inwiefern das berechtigt ist, werden wir erst später (§ 5) zeigen.

mit den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} a^2 + b^2 + \qquad 2\,a\,b\,S &= 1, \\ c^2 + d^2 + \qquad 2\,c\,d\,S &= 1, \\ a\,c + b\,d + (a\,d + b\,c)\,S &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

(wobei $S = \int \psi_1 \varphi_1 \psi_2 \varphi_2 \, d\tau_1 \, d\tau_2$) sind als ungestörte Eigenfunktionen des Problems anzusehen.

3. Die exakten Eigenfunktionen der Differentialgleichung (1) gehen aus ganz bestimmten Linearkombinationen (4) hervor, den Eigenfunktionen „nullter Näherung" und unterscheiden sich von letzteren nur um eine kleine Störung $v$. Die Koeffizienten $a$, $b$, $c$, $d$ in (4) für diese Eigenfunktionen nullter Näherung lassen sich nach bekannten Regeln bestimmen. Zwar fehlt der Gleichung (1) der Charakter eines Störungsproblems, weil man kein Glied in der Potentialfunktion als „Störungspotential" abtrennen kann, aber die Methode zur Bestimmung der besagten Koeffizienten und der Störungsenergien ist genau die gleiche, wie wenn ein Störungspotential vorhanden wäre. Um die Rechnungen durchsichtiger zu machen, wollen wir von vorherein die richtigen und gemäß (5) normierten Linearkombinationen wählen (und ihre Richtigkeit nachträglich verifizieren):

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2\,S}} (\psi_1 \varphi_2 + \psi_2 \varphi_1), \\ \beta &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2\,S}} (\psi_1 \varphi_2 - \psi_2 \varphi_1). \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

Für die gestörten Eigenfunktionen werden wir jetzt anzusetzen haben:

$$\left.\begin{aligned} \chi_\alpha &= \alpha + v_\alpha, \\ \chi_\beta &= \beta + v_\beta. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Mit diesem Ansatz gehen wir in die Gleichung (1) ein, und berücksichtigen, daß die Funktionen $\psi_1$, $\psi_2$, $\varphi_1$, $\varphi_2$ den vier Gleichungen genügen,

$$\left.\begin{aligned} \Delta_1 \psi_1 + \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}}\right)\psi_1 &= 0, \\ \Delta_2 \psi_2 + \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}\right)\psi_2 &= 0, \\ \Delta_1 \varphi_1 + \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}}\right)\varphi_1 &= 0, \\ \Delta_2 \varphi_2 + \frac{8\,\pi^2 m}{h^2}\left(E_0 + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\varphi_2 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei $E_0 = -13{,}5$ Volt den Eigenwert des Wasserstoffgrundzustandes bedeutet. Mit der Bezeichnung

$$E_1 = E - 2E_0 \tag{8}$$

für die Eigenwertstörung erhalten wir aus (1) die beiden Differentialgleichungen für $v_\alpha$ und $v_\beta$:

$$\begin{aligned}\sqrt{2+2S}\,L(v_\alpha) &+ \left(E_1 - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} - \frac{\varepsilon^2}{R}\right)(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1)\\ &+ \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\psi_2\varphi_1 + \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}\right)\psi_1\varphi_2 = 0,\end{aligned} \tag{9$\alpha$}$$

$$\begin{aligned}\sqrt{2-2S}\,L(v_\beta) &+ \left(E_1 - \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} - \frac{\varepsilon^2}{R}\right)(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1)\\ &+ \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\psi_2\varphi_1 - \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}}\right)\psi_1\varphi_2 = 0.\end{aligned} \tag{9$\beta$}$$

Damit diese in $v$ inhomogenen Gleichungen für einen Eigenwert $E$ der homogenen Gleichung überhaupt lösbar sind, ist zu verlangen, daß die Inhomogenitäten auf sämtlichen Eigenfunktionen der homogenen Gleichungen, also auf $\chi_\alpha$ und $\chi_\beta$, die zum gleichen Eigenwert $E$ gehören, orthogonal stehen.

Man findet zunächst, daß die Inhomogenität von ($9\alpha$) schon orthogonal auf $\beta$ und die Inhomogenität von ($9\beta$) orthogonal auf $\alpha$ steht (bis auf vernachlässigbare Größen). Damit ist die Richtigkeit des Ansatzes (4a) verifiziert. Die beiden anderen Forderungen:

Inhomogenität ($9\alpha$) $\perp$ auf $\alpha$,
 „ ($9\beta$) $\perp$ „ $\beta$,

liefern die beiden Eigenwertstörungen

$$\left.\begin{aligned} E_\alpha &= E_{11} - \frac{E_{11}S - E_{12}}{1+S},\\ E_\beta &= E_{11} + \frac{E_{11}S - E_{12}}{1-S}\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

mit folgenden Bezeichnungen:

$$\left.\begin{aligned} E_{11} &= \int\left[\left(\frac{\varepsilon^2}{r_{12}} + \frac{\varepsilon^2}{R}\right)\frac{\psi_1^2\varphi_2^2 + \psi_2^2\varphi_1^2}{2} - \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\frac{\psi_2^2\varphi_1^2}{2}\right.\\ &\qquad\left. - \left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}}\right)\frac{\psi_1^2\varphi_2^2}{2}\right]d\tau_1\,d\tau_2,\\ E_{12} &= \int\left(\frac{2\varepsilon^2}{r_{12}} + \frac{2\varepsilon^2}{R} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} - \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}}\right)\frac{\psi_1\varphi_1\psi_2\varphi_2}{2}\,d\tau_1\,d\tau_2,\\ S &= \int\psi_1\varphi_1\psi_2\varphi_2\,d\tau_1\,d\tau_2.\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

§ 2. Diskussion des Resultats. 1. Wir erhalten also zwei Störungsenergien entsprechend den Ansätzen (5a):

$$E_\alpha = E_{11} - \frac{E_{11}S - E_{12}}{1 + S}$$

gehört zu $\frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1)$ (symmetrisch in 1 und 2),

$$E_\beta = E_{11} + \frac{E_{11}S - E_{12}}{1 - S}$$

gehört zu $\frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\psi_1\varphi_2 - \psi_2\varphi_1)$ (antisymmetrisch in 1 und 2).

Es ist ein mit klassischen Begriffen nur sehr künstlich zu beschreibendes Ergebnis, daß zwei neutrale Atome auf zwei verschiedene Weisen miteinander wechselwirken können. Von einem wirklichen Verständnis dieses Sachverhaltes sind wir wohl noch weit entfernt. Aber es ist wünschenswert, sich wenigstens darüber klar zu werden, wie diese merkwürdige Zweideutigkeit mathematisch zustande kommt. Das Wesentliche ist offenbar, daß das Problem ursprünglich zweifach entartet ist (1a und 1b), entsprechend den beiden Möglichkeiten, die Elektronen den neutralen Atomen zuzuordnen [1]. Die Aufhebung dieser Entartung knüpft sich, wie

[1] In der klassischen Mechanik ist dieses Problem nicht entartet: Es gehört zwar zu den beiden Elektronenanordnungen derselbe Energiewert. Aber das Kriterium einer Entartung der klassischen Mechanik ist nicht $E_k - E_l = 0$, sondern $\nu \equiv \frac{\partial E}{\partial J} = 0$ (eine „Nachbarschaftsbeziehung" hinsichtlich der Wirkungsvariablen $J$). Tatsächlich haben auch die Elektronen in diesem Falle ihren vollen Periodizitätsgrad. Erst wenn die Energie ausreicht, die zwischen den beiden Atomen befindliche Potentialschwelle zu überwinden (oder bei hinreichender Annäherung der beiden Atome), hat $E_k - E_l = 0$ jetzt $\frac{\partial E}{\partial J} = 0$ zur Folge und das Problem ist entartet. Dabei beschreiben die Elektronen jetzt Bahnen um beide Kerne und tauschen sich ständig aus. In der Quantenmechanik tritt diese Fallunterscheidung nicht auf (vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 442, 1926). Bei noch so großer (endlicher) Potentialschwelle besteht dementsprechend stets eine gewisse Wahrscheinlichkeit für einen Austausch der Elektronen. Während es in der klassischen Mechanik eine Möglichkeit gibt, eine Etikettierung an Elektronen festzuhalten (man lege jedes Elektron in eine hinlänglich tiefe Potentialmulde und halte größere Energiezufuhr fern), ist etwas Entsprechendes in der Quantenmechanik unmöglich: Wenn man auch in einem Augenblick ein Elektron in einer Potentialmulde weiß, nie ist man sicher, ob es sich nicht bereits im nächsten Augenblick mit einem anderen ausgetauscht hat. Daher ist eine Statistik, welche prinzipiell von einer Individualisierung der Elektronen absieht und nur ihre zahlenmäßige Verteilung auf die Zustände berücksichtigt, wie die Bose- oder Fermistatistik, den quantenmechanischen Beschreibungsmöglichkeiten so ungemein angepaßt.

man aus (10) ersieht, an das Nichtverschwinden der Eigenfunktion des Atoms $a$ am Orte des Atoms $b$ und umgekehrt (anderenfalls wäre $\psi_1 \varphi_1 = 0$ und folglich $E_{12} = 0$ und $S = 0$); das aber besagt, daß eine endliche Wahrscheinlichkeit für das Elektron von $a$ bestehen muß, dem Atom $b$ anzugehören. Das exponentielle Verhalten von $\psi$ und $\varphi$ erfüllt tatsächlich diese Bedingung stets. Man wird die Größe $1/h\,(E_\beta - E_\alpha)$ als die Frequenz zu deuten haben, mit welcher im Mittel ein Austausch der beiden Elektronen erfolgt. Für große Entfernung nimmt diese Differenz wie $\frac{\varepsilon^2}{a_0} e^{-\frac{2}{a_0} R}$ ab, so daß weit entfernte Atome äußerst selten[1] in Austausch treten.

Das ganze Phänomen ist nahe verwandt mit dem von Heisenberg behandelten quantenmechanischen Resonanzphänomen. Während aber bei Resonanz die Elektronen verschiedener Bewegungsstufen einer und derselben Eigenfunktionenreihe sich ihre Energie austauschen, treten hier Elektronen gleicher Anregungsstufe (gleicher Energie), aber an verschiedenen Eigenfunktionssystemen ($\psi$ und $\varphi$), in Austausch ihrer Orte. Dort ist das zweimalige Vorkommen derselben Sprungfrequenz charakteristisch (Resonanzphänomen); hier dagegen ist von Resonanz nicht die Rede.

2. Wenden wir uns jetzt zur quantitativen Diskussion der Wechselwirkungsenergien (10). Schon ohne die auftretenden Integrale auszuwerten, läßt sich sagen: Das Vorzeichen von $E_{11} S - E_{12}$ ist stets positiv. In einem Sturm-Liouvilleschen Eigenwertproblem beliebig vieler Dimensionen mit homogenen Randbedingungen besitzt diejenige Eigenschwingung, die keinen Knoten hat, den tiefsten Eigenwert. Jede andere orthogonale Eigenschwingung hat Knoten und einen höheren Eigenwert. Nun ist aber offenbar die Lösung $\alpha$ knotenlos, während $\beta$ als antisymmetrische Eigenfunktion immer einen Knoten besitzt. Es ist also

$$E_\beta > E_\alpha. \tag{12}$$

Die Bedeutung von $E_{11}$ ist sofort aus (11) ersichtlich: Es ist die rein Coulombsche Wechselwirkung der vorhandenen Ladungsverteilung. Die Ausrechnung ergibt

$$E_{11} = \frac{\varepsilon^2}{a_0} e^{-\frac{2}{a_0} R} \left( \frac{a_0}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{6} \frac{R^2}{a_0^2} \right). \tag{13}$$

[1] „Große" Entfernungen sind bereits die mittleren gaskinetischen Abstände ($3{,}3 \,.\, 10^{-7}$ cm); bei ihnen ist die Periode eines Austauschs von der Größenordnung $\frac{a_0}{\varepsilon^2} h \cdot e^{\frac{2}{a_0} 3{,}3 \,.\, 10^{-7}} \sim 10^{30}$ Jahre; dagegen bei den Abständen im Kristallgitter ($\sim 3 \,.\, 10^{-8}$ cm) dauert ein Austausch $10^{-10}$ sec.

Den Verlauf zeigt die mittlere Kurve in Fig. 1. $R$ ist in Einheiten von $a_0 = 0{,}532$ Å, die Energie in Volt aufgetragen.

Der übrige Teil der Energien (11) läßt sich nicht so einfach deuten. Die dort vorkommenden Integrale ließen sich nicht alle auswerten. Man berechnet:

$$\left.\begin{aligned} S &= \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3\,a_0^2}\right)^2 e^{-\frac{2R}{a_0}} \\ \int \frac{\psi_1 \psi_2 \varphi_1 \varphi_2}{2} &\left(\frac{\varepsilon^2}{r_{a_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{a_2}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_1}} + \frac{\varepsilon^2}{r_{b_2}} - \frac{2\,\varepsilon^2}{R}\right) d\tau_1\, d\tau_2 \\ &= \frac{2\,\varepsilon^2}{a_0}\left(1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{4}{3}\frac{R^2}{a_0^2} + \frac{R^3}{3\,a_0^3}\right) e^{-\frac{2R}{a_0}} - \frac{\varepsilon^2}{R} S, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

während wir für das fehlende Integral über $1/r_{12}$ nur eine obere Grenze erhielten [1]. Es ist

$$\int \frac{\psi_1 \psi_2 \varphi_1 \varphi_2}{r_{12}} d\tau_1\, d\tau_2 < \frac{\varepsilon^2}{a_0} \frac{5}{8} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3\,a_0^2}\right)^2 e^{-\frac{2R}{a_0}}. \tag{15}$$

Mit dieser oberen Grenze ergeben sich die Kurven $E_\alpha$ und $E_\beta$ in Fig. 1.

$E_\beta$ zeigt beständig Abstoßung; $E_\alpha$ zeigt in großer Entfernung Anziehung, dann ein Minimum ungefähr bei $R = \frac{3}{2} a_0$ und in kleiner Entfernung Abstoßung. Die hier auftretende nichtpolare Anziehung zeigt sich als charakteristisch quantenmechanischer Effekt. Sie kommt bereits zustande ohne Berücksichtigung der Störungen durch Polarisation. Es ist auch bemerkenswert, daß die Abstoßung $E_\beta$, wie man sieht, zum größten Teil ebenfalls auf diesem quantenmechanischen Effekt, nicht auf der Coulombschen Wechselwirkung ($E_{11}$) beruht.

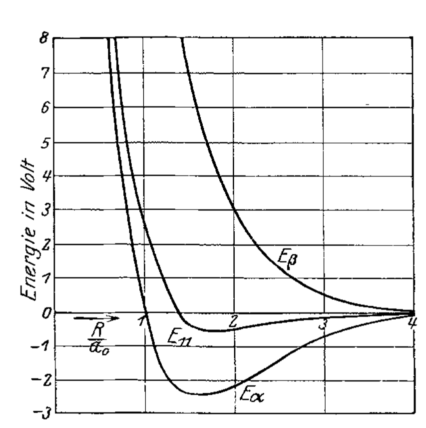



Fig. 1. Potential zweier neutraler H-Atome. ($E_\alpha$ = homöopolare Anziehung, $E_\beta$ = elastische Reflexion.)

Die physikalische Bedeutung der beiden Lösungen, behaupten wir, ist folgende: Die antisymmetrische Lösung mit der Wechselwirkungsenergie $E_\beta$ entspricht der van der Waalsschen Abstoßung (elastische Reflexion) der beiden Wasserstoffatome. Ist aber $\alpha$ angeregt,

[1] Es handelt sich dabei um die Bestimmung des Selbstpotentials einer Ladungsverteilung auf konfokalen Ellipsoiden, welche viel komplizierter ist, als

so können sich die beiden Wasserstoffatome zu einem homöopolaren Molekül zusammenschließen, wobei das Minimum von $E_\alpha$ die Gleichgewichtslage angibt. Wir werden ferner zeigen, daß bei der Wechselwirkung zweier nichtangeregter Edelgasatome (§ 3) die Lösung, die der Molekülbildung entspräche, quantentheoretisch verboten ist. Die Begründung dieser Behauptungen erfolgt in § 4.

Die abgeschätzten Kurven ergeben ungefähr die Werte der betreffenden atomaren Größen: Atomdurchmesser, Dissoziationsenergie und Trägheitsmoment des Moleküls. Was den durch die Abschätzung verursachten Fehler angeht, so beachte man, daß jedenfalls $E_\beta$ in Wirklichkeit höher, $E_\alpha'$ tiefer zu liegen kommt, wodurch also der typische Charakter der beiden Potentiale sich noch stärker ausprägen würde. Da es nicht unser Ziel ist, möglichst genaue Zahlenwerte auszurechnen sondern Einblick in die physikalischen Verhältnisse bei der homöopolaren Bindung zu gewinnen. begnügen wir uns hier mit dieser Abschätzung.

§ 3. Wechselwirkung zweier He-Atome. Wir untersuchen mit derselben Methode die Wechselwirkung zweier neutraler He-Atome. Die beiden Kerne heißen wieder $a$ und $b$ und seien in festem Abstand $R$ gehalten. Die Elektronen tragen die Nummern 1 bis 4. Für jeden Kern existiert eine Eigenfunktion, $\psi$ für den Kern $a$, $\varphi$ für den Kern $b$ welche jetzt aber Funktionen von je zwei Elektronen sind, und zwar hat die He-Theorie von Heisenberg[1] gezeigt, daß die Eigenfunktionen des He-Grundzustandes symmetrisch in den Ortskoordinaten der beiden Elektronen sind. Durch Produktbildung je einer $\psi$- und einer $\varphi$-Funktion entsteht eine Eigenfunktion (wir schreiben die Argumente wieder als Indizes):

$$\psi_{ik} \cdot \varphi_{lj} \quad (i \neq k \neq l \neq j = 1, 2, 3, 4) \tag{16}$$

des ungestörten Problems (weitgetrennte neutrale Atome). Durch Permutation der vier Elektronen (wobei man berücksichtigt, daß $\psi_{ik} = \psi_{ki}$, $\varphi_{ik} = \varphi_{ki}$ ist) entstehen $\binom{4}{2} = 6$ neue Eigenfunktionen, die alle zum gleichen Eigenwert gehören. Sie lauten:

$$\left.\begin{array}{ll} \psi_{12}\varphi_{34}, & \psi_{34}\varphi_{12}, \\ \psi_{13}\varphi_{42}, & \psi_{42}\varphi_{13}, \\ \psi_{14}\varphi_{23}, & \psi_{23}\varphi_{14}. \end{array}\right\} \tag{17}$$

---

die bekannte Dirichletsche Bestimmung für ähnlich gelegene Ellipsoide. In der Abschätzung (15) wurde das Ellipsoid durch eine Kugel mit der gleichen Gesamtladung ersetzt.

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 38, 411, 1926.

Die Elektronen des Heliumgrundzustandes müssen hinsichtlich ihres Dralls verschieden voneinander sein. Wir wollen die Bezeichnung so wählen, daß die Elektronen 1 und 3 von gleichem Drall sind, ebenso 2 und 4, aber 1 und 2 verschiedenen Drall haben. Dann ist es nach dem Pauliprinzip ausgeschlossen, daß 1 und 3 bzw. 2 und 4 am gleichen He-Kern sich befinden. Wir können demzufolge zwei der sechs Eigenfunktionen (17) von vornherein ausschließen und uns auf

$$\left.\begin{matrix} \psi_{12}\varphi_{34}, & \psi_{34}\varphi_{12}, \\ \psi_{14}\varphi_{23}, & \psi_{23}\varphi_{14} \end{matrix}\right\} \tag{17a}$$

beschränken. Die Wellengleichung für das 2-He-Problem lautet:

$$\sum_{i=1}^{4}\left[\Delta_i\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \varepsilon^2\left(\frac{4}{R} + \sum_{k=1}^{4}\frac{1}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ai}} - \frac{1}{r_{bi}}\right)\right)\chi\right] = 0. \tag{18}$$

Sie ist symmetrisch in allen vier Elektronen. Wir haben auch hier wieder kein Störungsproblem von der üblichen Form, da sich ebensowenig wie in § 1 ein Störungspotential abtrennen läßt; wir entnehmen aber der Symmetrie der Differentialgleichung, daß die Eigenfunktionen nullter Näherung die gleichen sind, wie wenn ein kleines in den vier Elektronen symmetrisches Störungspotential vorhanden wäre. Wir bezeichnen es mit $H$.

Mit dieser Hilfsbetrachtung können wir natürlich nicht die Eigenwerte erster Ordnung dem Säkularproblem entnehmen, wohl aber die richtigen Eigenfunktionen nullter Ordnung, wenn diese allein durch den Symmetriecharakter der Differentialgleichung ausgezeichnet werden. Anstatt mit den Eigenfunktionen (17a) in das Säkularproblem mit $H$ einzugehen, ist es praktischer von vornherein gewisse Linearkombinationen von (17a) zu bilden, nämlich (die Normierungsfaktoren lassen wir weg):

$$\left.\begin{matrix} \Psi_1 = \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12}, & \Phi_1 = \psi_{12}\varphi_{34} - \psi_{34}\varphi_{12}, \\ \Psi_2 = \psi_{14}\varphi_{23} + \psi_{23}\varphi_{14}, & \Phi_2 = \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14}. \end{matrix}\right\} \tag{17b}$$

Mit diesen Eigenfunktionen verschwinden alle Matrizenelemente der Form

$$\int H\Psi\,\Phi\,d\tau = 0,$$

denn $H\Psi$ ist symmetrisch, $\Phi$ dagegen antisymmetrisch hinsichtlich eines Austausches von 1 mit 3 und zugleich 2 mit 4, das Integral ist aber gegenüber einem Austausch der Integrationsvariablen unempfindlich, es

muß also verschwinden. Weiterhin treten in dem Säkularproblem folgende Matrizenelemente auf:

$$\begin{aligned} \int H \Psi_1^2 \, d\tau &= \int H \Psi_2^2 \, d\tau = H_{11}, \\ \int H \Psi_1 \Psi_2 \, d\tau &= H_{12}, \\ \int H \Phi_1^2 \, d\tau &= \int H \Phi_2^2 \, d\tau = K_{11}, \\ \int H \Phi_1 \Phi_2 \, d\tau &= 0. \end{aligned}$$

Das Säkularproblem vierten Grades für die Störungsenergien $E$ lautet dann:

$$\begin{array}{c|cccc|} & \Psi_1 & \Psi_2 & \Phi_1 & \Phi_2 \\ \Psi_1 & H_{11} - E & H_{12} & 0 & 0 \\ \Psi_2 & H_{12} & H_{11} - E & 0 & 0 \\ \Phi_1 & 0 & 0 & K_{11} - E & 0 \\ \Phi_2 & 0 & 0 & 0 & K_{11} - E \end{array} = 0.$$

Man erhält einen zweifach entarteten Eigenwert $K_{11}$ und zwei nicht entartete Eigenwerte:

$$\left.\begin{aligned} E_\alpha &= H_{11} + H_{12}, \\ E_\beta &= H_{11} - H_{12}, \\ \left.\begin{matrix} E_\gamma \\ E_\delta \end{matrix}\right\} &= K_{11}. \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

Dazu findet man nach bekanntem Verfahren die Eigenfunktionen nullter Ordnung:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \Psi_1 + \Psi_2 = \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12} + \psi_{14}\varphi_{23} + \psi_{23}\varphi_{14}, \\ \beta &= \Psi_1 - \Psi_2 = \psi_{12}\varphi_{34} + \psi_{34}\varphi_{12} - \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14}, \\ \gamma &= \Phi_1 \qquad = \psi_{12}\varphi_{34} - \psi_{34}\varphi_{12}, \\ \delta &= \Phi_2 \qquad = \qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{14}\varphi_{23} - \psi_{23}\varphi_{14}. \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Aus demselben Grunde wie beim 2-Wasserstoffproblem muß $E_\alpha$ der tiefste Eigenwert, infolgedessen $H_{12} < 0$ sein; denn zu $E_\alpha$ gehört die knotenlose symmetrische Eigenfunktion $\alpha$. Wir werden indes im folgenden Abschnitt zeigen, daß dieses $\alpha$, welches energetisch eine Molekülbildung ermöglichen würde, bei neutralem He quantentheoretisch nicht zulässig ist, daß vielmehr von den vier Lösungen (20) einzig $\beta$ auftreten kann, welche wieder elastische Reflexion bedeutet.

§ 4. Pauliprinzip und Molekülbildung. 1. Wie man sich leicht überzeugt, gehören unsere Lösungen (4a) bzw. (20) Systemen an, welche nicht miteinander kombinieren[1]. Dieser Umstand eröffnet die Möglich-

[1] Sie unterscheiden sich darin von einem ähnlichen, kürzlich von F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927, untersuchten Falle, nämlich dem Zweizentrenproblem

keit, das Pauliprinzip, welches sich bei der Diskussion der Elektronenkonfigurationen der Einzelatome so bewährt hat, in einem erweiterten Sinne auf das System zweier in Wechselwirkung stehender Atome anzuwenden, um eine engere Auswahl der quantentheoretisch erlaubten Verhaltungsweisen zweier Atome zu erzielen.

Folgende Formulierung dieser Vorschrift ist für unsere Zwecke ausreichend[1]: Die auserwählten Eigenfunktionen des Systems sollen bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen $\frac{\text{wechseln}}{\text{beibehalten}}$, wenn die beiden Elektronen $\frac{\text{gleichen}}{\text{verschiedenen}}$ Drall haben. (Eine sogenannte „Eigenfunktion des Dralles" ist hierbei nicht zu berücksichtigen.)

2. Wir wenden diese Vorschrift auf die Lösungen des § 1 und 3 an. Für Wasserstoff behält das symmetrische $\alpha$ bei Vertauschung von 1 und 2 sein Vorzeichen bei, $\beta$ wechselt es. Bei $\alpha$ müssen also die beiden Elektronen verschiedenen, bei $\beta$ gleichen Drall haben. Da jedoch über den Drall getrennter Atome keine Einschränkung besteht, können beide Lösungen vorkommen — je nach Zufall.

Für die Lösungen (20) des 2-He-Problems aber wissen wir, daß 1 und 3 sowie 2 und 4 je gleichen Drall hatten, 1 und 2, sowie 3 und 4 dagegen verschiedenen. Der Vertauschbarkeit der Elektronen sind dadurch von vornherein Grenzen gesetzt. Soll das einzelne He-Atom existenzfähig bleiben (Pauliprinzip, angewandt auf das einzelne He-Atom), so darf man nur die Elektronen 1 mit 3 sowie 2 mit 4 vertauschen. Gegenüber jeder dieser Vertauschungen müssen die auserwählten Eigenfunktionen antisymmetrisch sein. Bei Vertauschung beider Paare muß sie sich wieder (ohne Vorzeichenwechsel) reproduzieren. Die Eigenfunktionen $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ gehen nun bei den genannten Vertauschungen über in

| | 1 mit 3 | 2 mit 4 | 1 mit 3 und 2 mit 4 |
|---|---|---|---|
| $\alpha \rightarrow$ | $+\alpha$ | $+\alpha$ | $+\alpha$ |
| $\beta \rightarrow$ | $-\beta$ | $-\beta$ | $+\beta$ |
| $\gamma \rightarrow$ | $-\delta$ | $+\delta$ | $-\gamma$ |
| $\delta \rightarrow$ | $-\gamma$ | $+\gamma$ | $-\delta$ |

mit einem Elektron, bei dem Lösungen von der Form $\varphi + \psi$ und $\varphi - \psi$ auftreten, welche miteinander kombinieren.

[1] Diese Formulierung des Pauliprinzips ist nicht ganz richtig. Aber eine wirklich allgemeine Fassung desselben ist bis jetzt nicht bekannt. Wir verweisen auf die Arbeit von W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927, sowie besonders auf bald erscheinende Überlegungen von F. Hund.

Wir sehen also, daß bei He einzig die Lösung $\beta$ den Forderungen genügt. Zu ihr aber gehört der höhere Eigenwert. Wenn wir die Verhältnisse beim Wasserstoff hier übertragen, so haben wir für die Abhängigkeit der Wechselwirkung von $R$ die obere Kurve $E_\beta$ von Fig. 1, welche stets Abstoßung ergibt, anzunehmen. Nähere Diskussion zeigt, daß sie ungefähr die richtige Größe des gaskinetischen He-Radius liefert. Die außerordentliche Einschränkung, die wir hier beim He finden, hat ihren Grund ersichtlich darin, daß 2 He-Atome (und dasselbe gilt für alle Edelgase) sich hinsichtlich ihres Dralls nicht unterscheiden können — im Gegensatz zum Wasserstoff (und allen Atomen mit unabgeschlossenen Schalen) —, wodurch 2 He-Atomen nur eine einzige Verhaltungsweise möglich ist.

3. Wir wollen jetzt noch zeigen, welche von den so ausgeschiedenen Lösungen eine Molekülbildung gestatten. Folgende Charakterisierung eines Moleküls scheint für eine weite Klasse von Fällen das Richtige zu treffen[1]: Die Konfiguration derjenigen Elektronen, welche an der Bindung der Molekel beteiligt sind, soll adiabatisch (d. h. ohne Quantensprünge) in eine nach dem Pauliprinzip erlaubte Konfiguration eines Atoms überführbar sein.

Man sieht sofort, die Lösung $\alpha$ von Wasserstoff ist in diesem Sinne einer Molekülbildung fähig[2]: Durch adiabatisches Zusammenrücken der Kerne würde der Grundzustand eines He-Atoms ($1\,^1S$) resultieren. Tatsächlich zeigt $E_\alpha$ (Fig. 1) starke Anziehung, — die Gleichgewichtslage entspricht dem normalen Zustand der $H_2$-Molekel.

Die Lösung $\beta$ von Wasserstoff tritt, wie wir sehen, ein, wenn die beiden Elektronen gleichen Drall haben. Bei der Überführung in einen He-artigen Zustand würden zwei äquivalente Bahnen mit gleichem Drall resultieren. Diese sind aber ausgeschlossen. [Es wäre dies der tiefste Zustand des Triplettsystems ($1\,^3S$), der nicht vorhanden ist, und der bei der Auffindung des Pauliprinzips eine so große Rolle gespielt hat.] $\beta$ kann also nicht zur Molekülbildung führen — und sozusagen als die Wächter des Pauliverbots sehen wir eine beträchtliche Abstoßung jede Annäherung verhüten.

Die Lösungen $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ bei He können sämtlich keine Molekülbildung bewirken, denn es würden dann vier Elektronen in einer $K$-Schale

[1] Wir lehnen uns dabei an die Überlegungen von H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926, sowie F. Hund, l. c., an.

[2] Sie muß natürlich nicht zur Molekülbildung führen. Wann das eintritt, hängt von den Anfangsbedingungen ab.

sich befinden, das aber ist ausgeschlossen. Wohl aber wäre es durchaus möglich, mit angeregten He-Atomen eine existenzfähige Schale zu bilden, bei diesen wären mehrere gegenseitige Verhaltungsweisen je nach dem vorliegenden Drall durchaus gegeben, und in diesem Sinne wird man das Vorhandensein sehr unstabiler $He_2$-Moleküle u. a. zu verstehen haben.

4. Die Überlegungen des vorigen Abschnittes werden unvollkommen erscheinen, solange nicht gezeigt ist, daß die Anziehungskräfte, welche zur homöopolaren Molekülbildung führen, erlöschen, sobald die vorhandene chemische Valenz abgesättigt ist.

Man überlegt sich leicht, daß zwischen zwei Systemen, die sich hinsichtlich ihres Elektronendralls nur in einer einzigen Weise relativ zueinander einstellen können (wie wir z. B. bei He sahen), nur eine Eigenschwingung vom Typ $\beta$ bestehen kann, welche einen Knoten hat, und man wird demzufolge wie bei He hier stets Abstoßung erwarten. Dieser Fall tritt ersichtlich immer dann bereits ein, wenn wenigstens eines der Systeme eine abgeschlossene Schalenkonfiguration hat, also z. B. bei $H_2 + H$, $He + H$, $H_2 + H_2$ usw. Die Unmöglichkeit, $H_3$-, $H_4$-, $HeH$-Moleküle aus den unangeregten Atomen zu bilden, geht im übrigen bereits aus der Platzbeschränkung in der $K$-Schale hervor.

§ 5. Wasserstoff und Ionenbildung. Unsere Überlegungen im ersten Paragraphen können insofern nicht vollständig sein, als der Möglichkeit der Ionenbildung nicht Rechnung getragen wurde. Wir hatten dort in unseren Ansätzen den Ausgang genommen von den Funktionen (3):

$$\psi_1 \varphi_2 \text{ bzw. } \psi_2 \varphi_1,$$

welche für jeden Kern je ein Elektron vorsehen, — entsprechend unserer Fragestellung nach der Wechselwirkung neutraler Atome.

Wenn wir uns jetzt für die Wechselwirkung zweier H-Ionen ($H^+$ und $H^-$) interessieren, werden wir die Konfigurationen zweier Elektronen am gleichen Kern:

$$\psi_1 \psi_2 \text{ bzw. } \varphi_1 \varphi_2, \tag{21}$$

zu berücksichtigen haben, die wir bisher nicht beachteten. — Man könnte meinen, daß diese Vernachlässigung zu Unrecht geschah, da die Eigenfunktionen (21) zum gleichen Eigenwert gehören, wie die von uns bisher allein benutzten (3), daß wir also von einer vierfachen Entartung auszugehen hätten.

Das ist indes nicht richtig: Auch für weit getrennte Ionen sind die sehr beträchtlichen Störungen der beiden Elektronen untereinander von vornherein mit zu berücksichtigen, wenn beide Elektronen am gleichen

Kerne sich befinden (analog den Störungen im He-Atom!). Wir erhalten für getrennte Ionen statt der $2\,E_0$ (— 27 Volt) der neutralen Atome eine um die Ionisierungsarbeit (13,5 Volt) höhere Energie (korrigiert um den Betrag der Elektronenaffinität, der aber nur sehr geringfügig ist. Als Eigenfunktionen sind dementsprechend sogleich statt (21) He-artig gestörte Funktionen zu benutzen:

$$\psi_{12} \text{ bzw. } \varphi_{12},$$

welche jedenfalls in 1 und 2 symmetrisch sind und sich nur der Lage im $q$-Raum, nicht der Gestalt nach unterscheiden.

Berücksichtigen wir jetzt die Störung des He-artigen Ions $H^-$ durch das $H^+$, so erhalten wir wegen des Symmetriecharakters der Wellengleichung (1) in üblicher Weise als Eigenfunktionen nullter Ordnung (ohne Normierung):

$$\left.\begin{aligned} \alpha^* &= \psi_{12} + \varphi_{12}, \\ \beta^* &= \psi_{12} - \varphi_{12}. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Bei gegenseitiger Annäherung der beiden Ionen werden die zugehörigen Eigenwerte $E_\alpha^*$ und $E_\beta^*$ zunächst abnehmen, ungefähr wie das Ionenpotential $-\frac{\varepsilon^2}{R}$ (Fig. 2). Hierbei wird $E_\alpha^*$, als zum knotenlosen $\alpha^*$ gehörig, stets tiefer als $E_\beta^*$ sein. Der Unterschied $E_\beta^* - E_\alpha^*$ ist proportional der Frequenz des Austauschs der Ionenladungen.

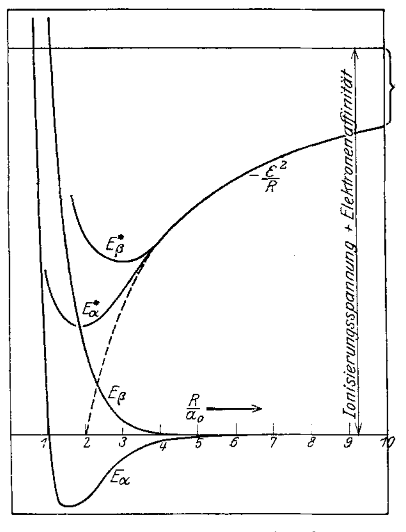



Fig. 2. Ionenpotential ($E_\alpha^*$, $E_\beta^*$), verglichen mit dem Potential neutraler Atome ($E_\alpha$, $E_\beta$).

Solange die Eigenwerte $E_\alpha^*$ und $E_\beta^*$ nicht in die Nähe unserer Energiekurven von § 2 (sie sind in Fig. 2 noch einmal eingezeichnet[1]) kommen, sind die Rechnungen des § 1 als Störungen des Eigenwertes $2\,E_0 = -27$ Volt aufzufassen und nicht zu beanstanden. Etwas Neues tritt aber ein, wenn die neuen Kurven den alten sehr nahe kommen. Für diese Werte von $R$ wird der

[1] Auf Grund der nachfolgenden Überlegungen ziehen wir die hier angegebene Zuordnung der Terme der von F. Hund, l. c., Fig. 12, vorgeschlagenen vor, denn aus den Überlegungen des § 4 geht hervor, daß durchaus nicht alle Zustände des 2-H-Problems in Zustände der $H_2$-Molekel, geschweige des He übergehen.

betreffende Eigenwert mehrfach, man hat Entartung, die „richtigen" Eigenfunktionen nullter Ordnung werden dann gewisse Linearkombinationen der Eigenfunktionen vor dem Schnittpunkt, welche sich durch ein Säkularproblem ergeben. Die Rechnungen des § 1 wären also zu beanstanden, wenn sich bei dieser Gelegenheit andere Linearkombinationen ergeben würden, als die dort benutzten. Das wollen wir jetzt prüfen.

1. Zuerst werden $E_\alpha^*$ und eventuell auch $E_\beta^*$ die obere der beiden Energiekurven $E_\beta$ schneiden. Da $\alpha^*$ und $\beta^*$ symmetrisch, dagegen $\beta$ antisymmetrisch in 1 und 2 ist, welche Symmetrieverhältnisse auch bei beliebig großer Störung wegen der Symmetrie der Differentialgleichung in 1 und 2 nicht verlorengeht, so verschwinden die Matrizenelemente der „Störungsenergie" [1] $H$, die in den Säkularproblemen auftreten:

$$\int H \alpha^* \beta \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 0,$$
$$\int H \beta^* \beta \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 0.$$

Das Säkularproblem am Schnittpunkt von $E_\alpha^*$ mit $E_\beta$ lautet also:

$$\begin{vmatrix} \int H \alpha^{*2} d\tau - E & 0 \\ 0 & \int H \beta^2 d\tau - E \end{vmatrix} = 0.$$

Ein gleichartiges Säkularproblem erhält man für den Schnittpunkt von $E_\beta^*$ mit $E_\beta$. Hieraus geht hervor, daß die säkularen Eigenwerte dieselben sind wie die ursprünglichen, und weiterhin, daß die Eigenfunktionen sich unvermengt durchdringen, ohne Linearkombinationen zu bilden [2].

2. Sodann wird $\alpha^*$ sich mit $\alpha$ auseinanderzusetzen haben. Würde man nur das Ionenpotential $-\frac{\varepsilon^2}{R}$ berücksichtigen, so würde $E_\alpha^*$ die Nullachse bei $R = 2a_0$ schneiden (Fig. 2, punktierte Kurve). In diesem Bereich befindet man sich aber bereits merklich im Innern der Ladungswolke (sie ist für $H^-$ wesentlich ausgedehnter als für H), und demzufolge wird dort allmählich die Ionenanziehung aufhören und einer Abstoßung

[1] Über diese Funktion $H$ siehe das in § 3 Gesagte.

[2] Physikalischer kann man diese Unvermengbarkeit von $\beta$ mit $\alpha^*$ und $\beta^*$ voraussehen, da $\beta$ gleichgerichteten Drall, $\alpha^*$ und $\beta^*$ (nämlich symmetrische He-Grundzustand-Konfiguration!) ungleichen Drall haben; wenn zwischen zwei Atomen die Konfiguration $\beta$ besteht, kann also nicht zugleich $\alpha^*$ oder $\beta^*$ sein. Eine Linearkombination von $\beta$ mit $\alpha^*$ oder $\beta^*$ wäre ganz unverständlich.

Platz machen[1]. Man überlegt sich leicht, daß auch bei Berücksichtigung der Austauschglieder die beiden Kurven $E_\alpha^*$ und $E_\alpha$ in der Gegend des Minimums von $E_\alpha$ sich noch fernbleiben (Fig. 2, die ausgezogene Kurve $E_\alpha^*$ ist nur ganz qualitativ). Die Linearkombination von $\alpha$ mit $\alpha^*$ wird demgemäß in der Gegend von $R = 2\,a_0$ noch schwach sein — man kann sie als Störung der Eigenfunktion $\alpha$ auffassen. Es wird deshalb berechtigt sein, $E_\alpha$ ohne Berücksichtigung der Linearkombination mit $E_\alpha^*$ zu berechnen, und gerade dadurch wird das Molekül als „vorwiegend homöopolar" charakterisiert. $E_\alpha^*$ hat seinerseits irgendwo ebenfalls ein Minimum; an dieser Stelle wäre also Platz für eine polare Molekel. Insofern aber dieses Minimum kein absolutes Minimum ist, und insofern es auf adiabatischem[2] Wege in das uns bekannte absolute Minimum übergehen kann, wird man mit Recht sagen, daß die polare Molekülbildung nicht die stabile Konfiguration der beiden H-Atome im Molekül darstellt. Bei einer Trennung der Molekel ohne gleichzeitige Anregung wird man daher mit größerer Wahrscheinlichkeit erwarten, zwei neutrale Atome zu finden. In welcher Weise die beiden Lösungen $\alpha$ und $\alpha^*$ linear kombinieren, läßt sich ohne eingehendere Untersuchung nicht voraussehen.

Die Lösung $\beta^*$ schließlich (antisymmetrisch in $\psi$ und $\varphi$) würde ungestört die Lösung $\alpha$ auf Grund derselben Überlegungen wie oben durchsetzen. Vermutlich kommt es aber gar nicht dazu. Zur Molekülbildung kommt $\beta^*$ wegen ihrer Nichtüberführbarkeit in eine He-Konfiguration — sie hat zwischen den Kernen einen Knoten — nicht in Betracht.

Wir möchten glauben, daß die hier aufgefundenen Kategorien von Entartungen und Symmetrieverhältnissen typisch sein dürften für einen großen Bezirk der Tatsachen, welche mit den Wechselwirkungen von Atomsystemen untereinander, vor allem mit den Diskontinuitäten ihrer chemischen Verhaltungsweisen im Zusammenhang stehen[3].

---

[1] Das Vorhandensein einer Ionenabstoßung für kleinere Entfernungen (bei Zugrundelegung der quantenmechanischen Ladungsverteilung) haben unabhängig bereits L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181, 1927, und A. Unsöld, ZS. f. Phys. (im Druck), bemerkt.

[2] Das Wort „adiabatisch" ist hier nicht ganz am Platze, da die Überführung durch einen Punkt der Entartung hindurchgeht.

[3] Man wird sich überlegen, ob das Austauschphänomen, welches für die Wechselwirkung von Atomen so maßgebend ist, sich noch in anderen Gebieten der Physik bemerkbar macht. Wir möchten hier auf zweierlei hinweisen. Bei den Stoßprozessen bringt der Austausch von Stoß- und Atomelektron die Möglichkeit mit sich, auch Quantensprünge zwischen optisch nicht kombinierenden Term-

Herrn Prof. Schrödinger möchten wir von Herzen danken für das liebenswürdige, fördernde Interesse, mit welchem er unsere Arbeit begleitet hat. Dem International Education Board danken wir, daß er es uns ermöglicht hat, hier in Zürich zu arbeiten.

Zürich, Physikal. Institut der Universität, Juni 1927.

---

systemen anzuregen (z. B. $1^1 S - 2^3 S$ bei He). Nach der Bornschen Theorie sind solche Übergänge nur auf Grund der minimalen magnetischen Wechselwirkung möglich. Bei der Deutung des Kraftgesetzes der Atomkerne, welches sich in den Streuversuchen mit $\alpha$- oder $H$-Teilchen bemerkbar macht, wird man als einen wesentlichen Einfluß den Austausch mit Kernbausteinen zu berücksichtigen haben.